

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-35873

(43)公開日 平成11年(1999) 2月9日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 9 D 127/06		C 0 9 D 127/06
5/34		5/34
// C 0 8 F 6/00		C 0 8 F 6/00
14/06		14/06
C 0 8 L 27/06		C 0 8 L 27/06
審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 9 頁)		

(21)出願番号 特願平9-212651

(22)出願日 平成9年(1997) 7月23日

(71)出願人 597012286

新第一塩ビ株式会社

東京都港区西新橋1丁目5番13号

(72)発明者 横山 泰三

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

新第一塩ビ株式会社技術サービスセンタ
ー内

(72)発明者 小瀬 智之

富山県高岡市荻布630番地 新第一塩ビ株
式会社高岡技術開発センター内

(74)代理人 弁理士 和田 靖郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ペースト加工用塩化ビニル系樹脂顆粒およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 ペースト加工用塩化ビニル樹脂にブレンドして用いることにより、低可塑剤部数下で低粘度で成形加工性の優れたプラスチックを形成でき、かつ機械的強度の優れた成形品を与えることのできるペースト加工用塩化ビニル系樹脂顆粒を提供する。

【解決手段】 一次粒子の平均粒径が0.6～5.0 μ mの塩化ビニル系重合体粒子(A)と、一次粒子の平均粒径が0.05～0.5 μ mの重合体粒子(B)との混合物を加熱処理することによって得られる、平均粒径が10～100 μ mであり、粒子表面の細孔径が0.1 μ m以下であり、かつ超音波破壊による粒子崩壊率が40重量%以下であるペースト加工用塩化ビニル系樹脂顆粒。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一次粒子の平均粒径が $0.6 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の塩化ビニル系重合体粒子 (A) と、一次粒子の平均粒径が $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の塩化ビニル系重合体粒子 (B) との混合物を加熱処理することによって得られる、平均粒径が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ で、粒子表面の細孔径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下で、かつ超音波破壊による粒子崩壊率が 40 重量% 以下であるペースト加工用塩化ビニル系樹脂顆粒。

【請求項 2】 一次粒子の平均粒径が $0.6 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の塩化ビニル系重合体粒子 (A) と、一次粒子の平均粒径が $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の塩化ビニル系重合体粒子 (B) との混合水性分散液を噴霧乾燥機にかけ、熱風出口温度 $70 \sim 130^\circ\text{C}$ にて乾燥することを特徴とする、平均粒径が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ で、粒子表面の細孔径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下で、かつ超音波破壊による崩壊率が 40 重量% 以下であるペースト加工用塩化ビニル系樹脂顆粒の製造方法。

【請求項 3】 一次粒子の平均粒径が $0.6 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の塩化ビニル系重合体粒子 (A) と一次粒子の平均粒径が $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の塩化ビニル系重合体粒子 (B) と一次粒子の平均粒径が $0.1 \sim 20.0 \mu\text{m}$ でガラス転移温度が $-85 \sim +20^\circ\text{C}$ である弾性重合体粒子 (C) との混合水性分散液を噴霧乾燥機にかけ、熱風出口温度 $70 \sim 130^\circ\text{C}$ で乾燥することを特徴とする、平均粒径が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ で、粒子表面の細孔径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下で、かつ超音波破壊による粒子崩壊率が 40 重量% 以下であるペースト加工用塩化ビニル系樹脂顆粒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はペースト加工用塩化ビニル系樹脂にブレンドして用いられるペースト加工用塩化ビニル系樹脂顆粒に関し、詳しくはペースト加工用塩化ビニル系樹脂にブレンドして用いられ、低可塑剤部数配合下で優れた成形加工性を有し、かつ優れた機械的強度を持つ成形品を与えることのできるペースト加工用塩化ビニル系樹脂顆粒に関する。

【0002】

【従来技術】 一般に、ペースト加工用塩化ビニル系樹脂を得る目的で、塩化ビニル系単量体の乳化重合、播種乳化重合、微細懸濁重合または播種微細懸濁重合が行われている。塩化ビニルの乳化重合は、水を分散媒、アニオン性又はノニオン性界面活性剤を乳化剤、水溶性のラジカル開始剤を重合開始剤として用い、冷却ジャケット付き耐圧重合器中で比較的緩徐な撹拌を行いつつ、界面活性剤の作用によって塩化ビニル単量体を微細な液滴に乳化させ、単量体を可溶化した界面活性剤ミセル層内で重合を進め、一次粒子が重量基準の長さ平均粒径 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度である微小球形樹脂粒子を得るもので

ある。乳化重合法よりも更に大きい粒径を有する粒子を得るために、予備重合した粒子を種子として用いて重合し、乳化剤量を重合中の粒子の全表面積をカバーするのに必要な理論量の $20 \sim 60\%$ に保ちつつ添加することにより、種子粒子を太らせるための被覆重合を行う播種乳化重合が行われている。この重合法によって得られる樹脂の一次粒子は重量基準で、通常、被覆重合により肥大化した粒径 $0.8 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の範囲内に分布する粒子と、 $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の範囲内に分布する副生した粒子との 2 つの比較的狭い粒径分布成分から成り、前者が $80 \sim 98$ 重量% を占める。

【0003】 また、ペースト加工用塩化ビニル系樹脂を得る別の方法としては、水を分散媒とし、単量体、界面活性剤、油溶性のラジカル開始剤等の混合物を、ホモジナイザ等を用いて微細な液滴に分散させたのち重合する微細懸濁重合や、微細懸濁重合で得られた重合体を種子粒子として被覆重合を行う播種微細懸濁重合も行われている。微細懸濁重合によって得られる樹脂の一次粒子は、重量基準で、通常、 $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲内に広く分布する。播種微細懸濁重合による樹脂の一次粒子は、重量基準で、通常 $0.8 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の範囲内に広く分布する。

【0004】 これらの重合によって得られる塩化ビニル系樹脂は、通常、重合反応終了後の樹脂粒子の水性分散液を、必要に応じて界面活性剤や一次粒径 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の小粒子の樹脂を樹脂全体の $5 \sim 30$ 重量% となる量添加した後噴霧乾燥する。前記噴霧乾燥により、得られる塩化ビニル系樹脂粉末は、概ね、噴霧液滴中に存在する樹脂粒子が水分の蒸発により集結して生成する球状の樹脂顆粒であり、これがそのまま、または用途により後続の粉碎工程でほぐされて微細な粒子にされて、ペースト加工用に供されている。塩化ビニル系樹脂のペースト加工に際しては、前記ペースト加工用塩化ビニル系樹脂と可塑剤とを混練し、その際通常これに熱安定剤を加え、要すれば更に紫外線吸収剤、顔料、発泡剤、充填剤、希釈剤等を添加、混練してプラスチゾル（ペーストとも言う）とする。ペースト加工の方法には、プラスチゾルを成型型に注入してから型を反転してプラスチゾルを除去して加熱することにより成型型に付着残留したプラスチゾルを溶融成型する方法（スラッシュ成型）、割り型内に注入したプラスチゾルを加熱炉の中で自転公転して溶融成形する方法（回転成型）、エンドレスベルト上の基布、離型紙等の上にプラスチゾルをコーターで塗布して加熱炉を通過させて塗膜加工する方法（スプレッドコーティング法）、繊維製品等をプラスチゾルに浸漬後引上げて加熱する方法（ディップコーティング法）等がある。

【0005】 従来、ペースト加工用途は、塩化ビニル系樹脂 100 重量部に対し可塑剤 $50 \sim 70$ 重量部を配合する、いわゆる軟質用途が中心であったが、近年、より

硬い成形品の需要が増し、可塑剤量 30~45 重量部での成形が求められるようになった。しかし、可塑剤量を減らすと、従来のペースト加工用塩化ビニル系樹脂ではプラスチックの粘度が高くなって加工が困難になることが多い。そのため、比較的少量の可塑剤と多量の希釈剤（エチレングリコールモノエチルエーテル、ミネラルスピリット、ジイソブチルケトン等の沸点が常圧で 157~177℃の有機液体が多い）を配合したオルガノゾルにして流動性を持たせて加工に供し、加熱時に希釈剤を揮散させることにより硬い成形品を得る方法が行われている。しかし、希釈剤の揮散は作業環境の悪化や火災の危険を招くという問題を有している。また、別法として、特殊な懸濁重合で製造された平均粒径 20~80 μm で比較的滑らかな粒子表面（スキン層）を有するブレンドレジン（粗粒レジン、希釈レジンともいう）で前記ペースト加工用樹脂の 20~40 重量%を置換することによりプラスチックの粘度を低下させることも行われている。しかし、この方法は、ブレンドレジンが成形品表面に突出したり、塗膜にコーティング時に発生したすじ引き模様を生ぜしめたりして成形品の外観を損なうので使用可能な用途が限られている上、ブレンドレジンのスキン層が十分に溶融しないために成形品の機械的強度が不十分となり、0℃以下の低温における耐衝撃性が劣る欠点を有している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記の状況に鑑み、本発明の目的は、ペースト加工用塩化ビニル系樹脂にブレンドして用いることにより、低可塑剤部数配合下で低粘度で成形加工性の優れたプラスチックを形成でき、かつ機械的強度の優れた成形品を与えることのできるペースト加工用塩化ビニル系樹脂顆粒を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題に対し、ペースト加工用塩化ビニル系樹脂をもとに特定の粒径の微小粒子の介在下で形成させた、一定の凝集強度を有する、表面細孔の小さな球状凝集体が、ペースト加工用塩化ビニル系樹脂とブレンドして用いることにより、ブレンドレジンとして働いて低可塑剤部数下で流動性の良いプラスチックを形成することができ、しかも、加熱成形時には可塑剤が上記凝集体に浸透して表面、内部を問わず十分に溶融するので機械的強度の大きな成形品を与えることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1) 一次粒子の平均粒径が 0.6~5.0 μm の塩化ビニル系重合体粒子 (A) と、一次粒子の平均粒径が 0.05~0.5 μm の塩化ビニル系重合体粒子 (B) との混合物を加熱処理することによって得られる、平均粒径が 10~100 μm で、粒子表面の細孔径が 0.1 μm 以下で、かつ超音波破壊による粒子崩壊率が 40 重量%以下であるペースト加工用塩化ビニル系樹脂顆粒（第一発

明）、(2) 一次粒子の平均粒径が 0.6~5.0 μm の塩化ビニル系重合体粒子 (A) と、一次粒子の平均粒径が 0.05~0.5 μm の塩化ビニル系重合体粒子

(B) との混合水性分散液を噴霧乾燥機にかけ、熱風出口温度 70~130℃にて乾燥することを特徴とする、平均粒径が 10~100 μm で、粒子表面の細孔径が 0.1 μm 以下で、かつ超音波破壊による崩壊率が 40 重量%以下であるペースト加工用塩化ビニル系樹脂顆粒の製造方法（第二発明）、および、(3) 一次粒子の平均粒径が 0.6~5.0 μm の塩化ビニル系重合体粒子 (A) と一次粒子の平均粒径が 0.05~0.5 μm である塩化ビニル系重合体粒子 (B) と一次粒子の平均粒径が 0.1~20.0 μm でガラス転移温度が -85~+20℃である弾性重合体粒子 (C) との混合水性分散液を噴霧乾燥機にかけ、熱風出口温度 70~130℃で乾燥することを特徴とする、平均粒径が 10~100 μm で、粒子表面の細孔径が 0.1 μm 以下で、かつ超音波破壊による粒子崩壊率が 40 重量%以下であるペースト加工用塩化ビニル系樹脂顆粒の製造方法（第三発明）、を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明につき詳細に説明する。本第一及び第二発明においては、一次粒子の平均粒径が 0.6~5.0 μm 、好ましくは 0.8~3.0 μm である塩化ビニル系重合体粒子 (A) と、一次粒子平均粒径が 0.05~0.5 μm 、好ましくは 0.1~0.4 μm である塩化ビニル系重合体粒子 (B) とが用いられる。ここで一次粒子の平均粒径は重量基準の長さ平均粒径で、レーザー散乱式粒度分布測定器で好適に測定できる。即ち、累積粒径分布を掴み、累積値 50 重量%相当の粒径として求める。(A) 成分の平均粒径が 0.6 μm より小さいと (B) 成分との粒度差が小さくなって樹脂顆粒の内部の粒子の充填度が不十分となり、プラスチックの経時増粘が大きくなる虞れがあり、逆に 5.0 μm より大きいと樹脂顆粒の崩壊率が大きくなってプラスチックの粘度が高くなる可能性がある。一方、(B) 成分の平均粒径が 0.05 μm より小さいと、プラスチックの粘度が高くなったり、経時増粘が大きくなったりする虞れがあり、逆に、0.5 より大きいと樹脂顆粒表面の細孔径が大きくなり、ペースト粘度が高くなる傾向がある。(A) 成分の塩化ビニル系重合体粒子は、塩化ビニル単独重合体または塩化ビニル及びこれと共重合し得るエチレン系不飽和単量体との共重合体であって、通常、前記の乳化重合、播種乳化重合、微細懸濁重合または播種微細懸濁重合により製造される。塩化ビニル及びこれと共重合し得るエチレン系不飽和単量体の共重合に適用する場合には、単量体混合物中の塩化ビニルの量が 50 重量%以上であることが好ましく、75 重量%以上であることがより好ましい。本発明方法において、塩化ビニルと共重合し得るエチレン系不飽和単量体

としては、例えば、エチレン、プロピレン等のオレフィン系化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸-*N*、*N*-ジメチルアミノエチル等の不飽和モノカルボン酸エステル；アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和アミド；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル；マレイン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸；これらのエステル及びこれらの無水物；*N*-置換マレイミド類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；更に塩化ビニリデン等のビニリデン化合物等を挙げることができる。

【0009】(B)成分の重合体粒子は、塩化ビニル単独重合体または塩化ビニル及びこれと共重合し得るエチレン系不飽和単量体との共重合体であるが、特に成形品の衝撃強度を向上させる目的で、ガラス転移点が-85~+20℃である弾性重合体粒子(C)を(B)成分に添加して(A)成分と混合することができる(本第三発明)。(C)成分の添加量は、(A)成分と(B)成分の和に対して0.05~3重量%が好ましく、より好ましくは0.1~2重量%となる量である。ガラス転移点が-85~+20℃である重合体としては、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレンビニル共重合体、ポリブタジエン系重合体、エチレン-プロピレン共重合体および各種アクリレート系重合体または共重合体等が挙げられる。アクリレート系重合体の例としては、メチルアクリレート(ホモ重合体のガラス転移点8℃)、エチルアクリレート(同-22℃)、*n*-ブチルアクリレート(同-52℃)、*n*-ブチルアクリレート(同-54℃)、イソブチルアクリレート(同-24℃)、*n*-オクチルアクリレート(同-65℃)、2-エチルヘキシルアクリレート(同-85℃)、*n*-ラウリルアクリレート(同15℃)、*n*-テトラデシルアクリレート(同20℃)、メトキシエチルアクリレート(同-85℃)、エトキシエチルアクリレート(同-50℃)、シクロヘキシルアクリレート(同15℃)、ベンジルアクリレート(同6℃)等のアクリレート類；*n*-アミルメタクリレート(同10℃)、*n*-オクチルメタクリレート(同-20℃)、*n*-デシルメタクリレート(同-65℃)、*n*-ラウリルメタクリレート(同-65℃)、*n*-セチルメタクリレート(同15℃)等のメタクリレート類のホモ重合体が例示される。また、アクリレート系共重合体としては、メチルメタクリレートやスチレン、アクリロニトリルと上記のアクリレート類またはメタクリレート類もしくはブタジエン、イソブレン等のジエン類の相互との共重合体が挙げられる。ガラス転移点が-85℃以下のポリブタジエン等のゴム粒

子にメチルメタクリレートやスチレン、アクリロニトリル等をコア-シェル型にグラフト重合したABS、MB S等の重合体粒子もコアおよびシェルの相乗平均のガラス転移点が-85~+20℃であれば使用できる。

【0010】(B)成分は乳化重合または微細懸濁重合により好適に製造することができる。本発明において

(A)成分と(B)成分の使用比率は、90/10~10/90が好ましく、85/15~40/60であるとしてより好ましい。(A)成分と(B)成分の混合は乾燥された粉末どうしをホバートミキサー等の混合機で攪拌してもよいが、(A)成分の重合反応終了後の水性分散液と(B)成分の重合反応終了後の水性分散液とを攪拌機つき貯槽内で混合する方法が好ましい。また、(A)成分の重合反応終了後の水性分散液に(B)成分の粉末を添加して混合してもよい。本発明のペースト加工用塩化ビニル系樹脂顆粒の平均粒径は10~100μmであることが必要で、15~80μmであると好ましい。本発明における該樹脂顆粒の平均粒径は、レーザー散乱式粒度分布測定器で好適に測定でき、累積粒径分布における累積値50重量%相当の粒径として求める。該樹脂顆粒の平均粒径が10μmより小さいとペースト粘度の低下効果が小さくなる虞れがあり、逆に、100μmより大きいとコーティング加工において筋引きを起こす可能性があり、好ましくない。本発明のペースト加工用塩化ビニル系樹脂顆粒を製造するには、(A)成分と(B)成分との混合物を加熱処理する必要がある。加熱処理は樹脂顆粒を構成する一次粒子がある凝集強度で融着するに足るだけ行う必要がある。その凝集強度は、超音波破壊による崩壊率が40重量%以下となる程度である。

(A)成分と(B)成分との混合物が水性分散液である場合の加熱処理方法として、該混合水性分散液を噴霧乾燥により乾燥する方法が好ましい。噴霧乾燥機の噴霧形式は、回転円盤型、一流体ノズル型、二流体ノズル型または加圧ノズル型のいずれでもよい。熱風の温度条件は、入口温度は特に限定されない。一般的なペースト加工用塩化ビニル系樹脂の乾燥における入口温度と同様100~200℃でよい。しかし、一定の凝集強度を持たせるために、出口温度は一般的なペースト加工用塩化ビニル系樹脂の乾燥における出口温度50~60℃より高くする必要があり、70~130℃が好ましい。

【0011】また本発明のペースト加工用塩化ビニル系樹脂顆粒を製造する別法としては、(A)成分と(B)成分と、時として更に(C)成分が混合された水性分散液を一般的なペースト加工用塩化ビニル系樹脂の上記の出口温度50~60℃の乾燥温度条件で乾燥して得られた顆粒を気流や流動床等の二次的加熱装置に投入し、70~130℃の熱履歴を与える方法も採用できる。本発明のペースト加工用塩化ビニル系樹脂顆粒を得るに際し、噴霧乾燥機にかける前の(A)成分と(B)成分と、時として更に(C)成分とが混合された水性分散液

に、融着促進剤を添加することにより、顆粒の構成単位である(A)成分と(B)成分と、時として更に(C)成分とをより強く相互に融着させることができる。このような融着促進剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のグリコール誘導体；ラウリルアルコール、ステアリルアルコール等の高級アルコール；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンジステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンジラウレート等のポリオキシエチレン誘導体；ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシド等の水溶性高分子等が挙げられる。該融着促進剤は、(A)成分、(B)および(C)成分の重合体粒子合計量100重量部あたり0.3〜3.0重量部添加することが好ましい。0.3重量部未満では融着促進効果は現れにくいし、3.0重量部を越えるとプレートアウトを招来したり成形品の熱安定性を損なう虞がある。

【0012】本発明のペースト加工用塩化ビニル系樹脂顆粒は、その粒子表面の細孔の径が0.1μm以下であることが必要で、0.08μm以下であると好ましい。該樹脂顆粒の粒子表面の細孔径の測定は、真空下の樹脂顆粒に水銀を漸次加圧して粒子内に侵入する水銀量を把握し、水銀の表面張力と侵入細孔径との関係式により細孔分布を解析して求める。細孔径が0.1μmより大きいと可塑剤が該樹脂顆粒に浸透しやすいため、ペーストの粘度が高くなる。本発明において、ペースト加工用塩化ビニル系樹脂顆粒の凝集強度は、超音波破壊による崩壊率で測定される。すなわち、予めレーザー分散型粒度分布測定装置により試料の樹脂顆粒の10μm以上の粒径の重量分率 V_0 を求めておき、次いで同試料の水分散液を超音波振盪器を用いて28kHzで300秒間処理してから再度10μm以上の粒径の顆粒の重量分率 V_1 を求め、次式により粒子崩壊率を求める。

粒子崩壊率(%) = $[(V_0 - V_1) / V_0] \times 100$
 本発明のペースト加工用塩化ビニル系樹脂顆粒の超音波破壊による崩壊率は、40重量%以下であることが必要で、30重量%以下であることが好ましい。超音波破壊による崩壊率が40重量%より大きいと、プラスチック

混練時に樹脂顆粒の一部が崩壊してゾル粘度を増大させる可能性がある。

【0013】本発明のペースト加工用塩化ビニル系樹脂顆粒をペースト加工に使用するには、通常のペースト加工用塩化ビニル樹脂の5〜60重量%、好ましくは10〜50重量%を該樹脂顆粒で置換する形でブレンドして可塑剤及び熱安定剤等の添加剤と共に混練してプラスチックとする。噴霧乾燥により媒体の水が乾燥されて噴霧液滴内の一次粒子が球状に集結して、高い熱風出口温度条件により表面が適度に融着してできた本発明のペースト加工用樹脂顆粒は、ペースト加工で用途で慣用されている従来のブレンドレジンと略同等の粒径を有している。しかも、該樹脂顆粒は形状が球形で、適度な融着により混練時に崩れにくく、表面細孔が小さいので可塑剤が浸透しにくい。本発明のペースト加工用樹脂顆粒を通常のペースト加工用樹脂と混用すると、プラスチックの粘度が大きく降下し、かつ、粘度の経時安定性が良くなる。そのため硬質の成形品を得る目的で可塑剤部数を低減しても、流動性のある、従ってペースト加工性の良いプラスチックが得られる。その上、該樹脂顆粒は加熱成形時の可塑剤の浸透により十分溶融するので、成形品は機械的強度の大きいものとなる。また、該樹脂顆粒が微細粒子として特定の低いガラス転移点を有する前記の弾性重合体を含有するものである場合は、成形品は低温での耐衝撃性が優れたものとなる。

【0014】

【実施例】次に実施例および比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、部数および%は重量基準である。試験および評価は次によった。

(1) 一次粒子の平均粒径

重合終了後のラテックスを水で希釈し、28kHzの超音波振盪器に1分かけて、0.5重量%の分散液を調製したのち、(株)堀場製作所製のレーザー散乱式粒度分布測定器「LA-910」にかけて粒径分布を測定し、累積粒径分布の50重量%に相当する粒径 d_{50} を求め、一次粒子の平均粒径とした。

(2) 顆粒の平均粒径

樹脂顆粒1gを水に分散させて0.1〜0.3重量%の分散液を調製したのち、(株)堀場製作所製のレーザー散乱式粒度分布測定器「LA-910」にかけて粒径分布を測定し、累積粒径分布の50重量%に相当する粒径 D_{50} を求め、樹脂顆粒の平均粒径とした。

(3) 細孔径

アメリカンインストルメント社製ポロシメーターにより、真空下の試料重合体粒子0.05gに対して水銀を200〜14000psiの範囲で圧力を漸次かけて求まる細孔径0.875〜0.0125μmの範囲の容積分布から、最頻孔径として求める。

【0015】(4) 超音波破壊による粒子崩壊率

予め(株)堀場製作所製のレーザー散乱式粒度分布測定器「LA-910」により試料のペースト加工用塩化ビニル樹脂顆粒の $10\mu\text{m}$ 以上の顆粒の重量分率 V_0 を求める。次に同試料 1g を試験管の水 100g に浸して超音波振盪器〔トミーセイコー(株)製、ウルトラソニックディスクラプタ(12W 、 6.0Hz)〕を用いて 28kHz で 300 秒間処理してからレーザー分散型粒度分布測定装置(上記に同じ)により $1.0\mu\text{m}$ 以上の粒径の顆粒の重量分率 V_1 を求める。粒子崩壊率を次式により求める。

$$\text{粒子崩壊率}(\%) = [(V_0 - V_1) / V_0] \times 100$$

(5) ペースト粘度(低剪断粘度、高剪断粘度、経時粘度)

気温 23°C 、相対湿度 60% の雰囲気で通常のペースト加工用塩化ビニル樹脂 50 重量部、試料のペースト加工用塩化ビニル樹脂顆粒 50 重量部、ジ-2-エチルヘキサフルタレート(DOP) 3.5 重量部および液状バリウム亜鉛系熱安定剤 2 重量部を播潰機にて 10 分間混練後、真空脱泡機に 10 分間かけてプラスチゾルを得る。このプラスチゾルを 23°C 、相対湿度 50% の雰囲気にて 60 分静置した後、下記(ア)または(イ)にて粘度測定する。尚、経時粘度を(ウ)により求める。

(ア) 低剪断粘度

上記 60 分静置後のプラスチゾルにつき、ブルックフィールド型粘度計〔(株)トキメック製BM型(E-B8M)〕で、ローター番号 4 を用いて剪断速度 1.2sec^{-1} (6rpm)で測定する。

(イ) 高剪断速度

上記 60 分静置後のプラスチゾルにつき、ハーケ社(独)製、ロトビスコで、付具PK1-3°を用いて、剪断速度 280sec^{-1} で測定する。

(ウ) 低剪断粘度(7日後)

気温 23°C 、相対湿度 60% の雰囲気にて 7 日間静置したプラスチゾルにつき、(ア)と同様にして測定する。

(6) 衝撃強度

プラスチゾルを厚み 0.5mm の鋼板にコーターで厚み $150\mu\text{m}$ に塗布し、オーブンに入れ、 230°C で 5 分間加熱溶融してシートを作成する。シートを鋼板に付けたままの状態にて気温 0°C または -5°C に 48 時間置いた後デュボン衝撃試験(荷重 1kg 、落錘距離 50cm 、 $1/2\text{in}$ 球)を 5 回行い、破壊しない試料数で衝撃強度を表示する。

【0016】塩化ビニル重合体粒子製造例1

ステンレス製の攪拌機及びジャケット付耐圧反応器に、脱イオン水 120 部、ラウリル硫酸ナトリウム 0.8 部、ラウリルアルコール 0.5 部、ジソプロピルパーオキシジカーボネート 0.06 部を仕込んで窒素置換、減圧脱気を 2 回くり返した。その後塩化ビニル 100 部を仕込み、攪拌、混合した。この混合物をホモジナイザーで均質化した後、別の脱気された耐圧反応器に移し、

ジャケットより加温し、 47°C に昇温して重合を開始した。かくして重合転化率が 90% に達した後、未反応単量体を除去した。得られた塩化ビニル重合体水性分散液には、一次粒子の平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ の塩化ビニル重合体粒子(a)が 40% 含有されていた。

塩化ビニル重合体粒子製造例2

ステンレス製の攪拌機及びジャケット付耐圧反応器に、脱イオン水 120 部、ラウリル硫酸ナトリウム 0.8 部および過硫酸カリウム 0.06 部を仕込んで、減圧脱気を 2 回くり返した。その後塩化ビニルを 100 部仕込み、攪拌しつつジャケットより加温して 47°C に昇温して重合を開始した。かくして重合転化率が 90% に達した後、未反応単量体を除去した。得られた塩化ビニル重合体水性分散液には、一次粒子の平均粒径が $0.3\mu\text{m}$ の塩化ビニル重合体粒子(b_1)が 40% 含有されていた。

【0017】塩化ビニル重合体粒子製造例3

ラウリル硫酸ナトリウムを 2.0 部用いたほかは塩化ビニル樹脂製造例2と同様に行い、一次粒子の平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ の塩化ビニル重合体粒子(b_2)が 40% 含有された水性分散液を得た。

塩化ビニル樹脂製造例4

ステンレス製の攪拌機及びジャケット付耐圧反応器に、脱イオン水 120 部、ラウリル硫酸ナトリウム 2.0 部および過硫酸カリウム 0.06 部を仕込んで、減圧脱気を 2 回くり返した。その後塩化ビニルを 100 部仕込み、攪拌しつつジャケットより加温して 47°C に昇温して重合を開始した。かくして重合転化率が 90% に達した後、未反応単量体を除去した。一次粒子の平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ の塩化ビニル重合体粒子が 40% 含有されたシード用塩化ビニル重合体水性分散液が得られた。ステンレス製の攪拌機及びジャケット付耐圧反応器に、脱イオン水 117 部、上記シード用塩化ビニル重合体水性分散液 5 部(シード重合体 2 部)および過硫酸カリウム 0.06 部を仕込んで、減圧脱気を 2 回くり返し、次いで塩化ビニルを 100 部仕込み、攪拌しつつジャケットより加温して 47°C に昇温して重合を開始した。重合開始 1 時間後からラウリル硫酸ナトリウム 0.8 部を重合転化率 90% になるまで連続的に添加した。その後未反応単量体を除去し、一次粒子の平均粒径が $0.75\mu\text{m}$ の塩化ビニル重合体粒子が 40% 含有された塩化ビニル重合体(b_3)の水性分散液が得られた。

弾性重合体粒子製造例1

ステンレス製の攪拌機及びジャケット付反応器に脱イオン水 120 部、エチルメタクリレート 60 部、 n -ブチルアクリレート 40 部、ラウリル硫酸ナトリウム 1 部及び過硫酸カリウム 0.1 部を仕込んで攪拌しつつジャケットより加温して 55°C に昇温して重合を開始した。かくして重合転化率が 91% に達したことを確認して反応を終了した。得られた重合体粒子の水性分散液には一次

粒子の平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ で、ガラス転移点（示差熱分析計SEIKO SSC/520 DSC220で測定） 18°C の弾性重合体粒子（c）が40%含有されていた。

【0018】実施例1～4、比較例1～3

塩化ビニル重合体粒子a含有水性分散液（重合体濃度40%）80%と塩化ビニル重合体粒子b₁含有水性分散液（重合体濃度40%）20%との混合水性分散液を、噴霧乾燥機で熱風入口温度 175°C 、表1に示す熱風出口温度で乾燥した。実施例4においては、熱風入口温度 175°C 、熱風出口温度 55°C で噴霧乾燥して得られた

粉末粒子を流動乾燥機にて 85°C にて5分間加熱処理を加えた。こうして得られた各種の樹脂顆粒の試験、評価の結果を表1に記す。尚、比較例1はペースト加工用塩化ビニル樹脂単独での測定結果を、比較例2は実施例1～3に対比して噴霧乾燥における熱風出口温度が 55°C と低い場合を、また、比較例3は樹脂顆粒に代えて、市販のブレンドレジジン〔ZEST PBZXA、第一塩ビ（株）製、平均粒径 $35\mu\text{m}$ 〕を配合した場合を示す。

【0019】

【表1】

	樹脂顆粒またはブレンドレジジン				ペースト粘度			衝撃強度	
	加熱条件	平均粒径 (μm)	細孔径 (μm)	粒子崩壊率 (重量%)	低剪断粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	低剪断粘度 (7日後) ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	高剪断粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	0°C (n/5)	-5°C (n/5)
実施例1	出口温度 75°C	27.8	0.09	27.3	9,800	15,700	23,100	5	3
実施例2	出口温度 85°C	25.6	0.08	18.9	7,400	12,800	17,000	5	3
実施例3	出口温度 95°C	25.5	0.04	17.3	7,200	12,000	14,800	5	3
実施例4	出口温度 55°C 流動 85°C 、5分	26.3	0.09	18.9	7,500	12,000	14,000	5	3
比較例1	—	—	—	—	48,300	>100,000	>100,000	5	3
比較例2	出口温度 55°C	28.3	0.09	79.3	42,800	>100,000	84,000	4	2
比較例3	—	35.0	0	<10	8,500	10,200	27,000	1	0

【0020】塩化ビニル重合体粒子aおよびb₁を混合して熱風出口温度 75°C 、 85°C および 95°C で噴霧乾燥して得られた樹脂顆粒は、ペースト加工用塩化ビニル樹脂と等重量用いたDOP35部配合でいずれも低剪断粘度並びに高剪断粘度とも低い粘度を示し、低剪断粘度の経時変化も小さい結果であった。また、成形品は十分にゲル化しているので 0°C では強い衝撃強度を有しているが、 -5°C ではやや低下した（実施例1～3）。通常のペースト加工用樹脂と同様の熱風出口温度 55°C で噴霧乾燥して得られた粉末を更に 85°C で流動加熱処理した樹脂顆粒も、同様の効果を呈した（実施例4）。しかし、塩化ビニル重合体粒子aおよびb₁を混合して熱風出口温度 55°C で噴霧乾燥して得られた樹脂顆粒は、粒子崩壊率が大きいものとなり、低剪断粘度、高剪断粘度とも低減効果がなく、また、低剪断粘度の経時変化も大

きかった（比較例2）。本発明の樹脂顆粒の代わりにブレンドレジジン配合した場合は、経時変化も含めてペースト粘度は十分低いが、可塑剤の含浸が不十分で成形品のゲル化が不足し、 0°C 及び -5°C での衝撃強度は共に極めて小さいものであった（比較例3）。

【0021】実施例5～7

塩化ビニル重合体粒子a含有水性分散液（重合体濃度40重量%）80%と塩化ビニル重合体粒子b₁含有水性分散液（重合体濃度40重量%）20%とを混合後表2に示す融着促進剤を重合体粒子100部当たり0.3部添加して攪拌しつつ、噴霧乾燥機で熱風入口温度 175°C 、熱風出口温度 80°C にて乾燥した。得られた樹脂顆粒の試験、評価結果を表2に示す。

【0022】

【表2】

	樹脂顆粒				ペースト粘度			衝撃強度	
	融着促進剤	平均粒径 (μm)	細孔径 (μm)	粒子崩壊率 (重量%)	低剪断粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	低剪断粘度 (7日後) ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	高剪断粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	0℃ (n/5)	-5℃ (n/5)
実施例5	E910 *1	24.7	0.06	17.3	7,200	12,100	17,400	5	3
実施例6	IPEG *2	25.2	0.06	17.0	7,600	12,700	19,200	5	3
実施例7	H40 *3	23.9	0.06	17.1	7,300	12,100	17,800	4	2

【0023】注 *1 花王(株)製、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル

*2 日本純薬(株)製、ポリエチレングリコール(C₂~C₈)

*3 太陽化学(株)製、ポリグリセリン脂肪酸エステル

【0024】融着促進剤を添加すると、実施例3との対比で熱風出口温度80℃での噴霧乾燥でも熱風出口温度95℃での噴霧乾燥と同程度の低い粒子崩壊率を有する樹脂顆粒が得られ、ペースト粘度や成形品の衝撃強度へ

の効果も実施例3と同等であった(実施例5~7)。

【0025】実施例8~10、比較例4~6

塩化ビニル重合体粒子a含有水性分散液と塩化ビニル重合体粒子b₁、b₂またはb₃含有水性分散液とを表3に示す比率で混合後、噴霧乾燥機で熱風入口温度175℃、熱風出口温度95℃にて乾燥した。得られた樹脂顆粒を試験、評価した結果を表3に記す。

【0026】

【表3】

	樹脂顆粒					ペースト粘度			衝撃強度	
	重合体粒子(B)平均粒径 (μm)	重合体粒子(A)と重合体粒子(B)との混合比率	平均粒径 (μm)	細孔径 (μm)	粒子崩壊率 (重量%)	低剪断粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	低剪断粘度 (7日後) ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	高剪断粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	0℃ (n/5)	-5℃ (n/5)
実施例8	0.1	80/20	28.5	0.02	17.4	7,800	13,000	14,700	4	2
比較例4	0.3	95/5	29.2	0.18	24.8	15,800	30,000	35,000	5	3
実施例9	0.3	90/10	27.5	0.09	22.4	9,700	18,500	18,000	5	3
実施例3	0.3	80/20	28.0	0.04	17.3	7,200	12,000	14,800	5	3
実施例10	0.3	50/50	28.2	0.04	15.8	8,800	11,600	14,000	5	3
比較例5	0.3	0/100	28.3	0.03	14.2	40,800	>100,000	61,900	4	2
比較例6	0.75	75/25	27.8	0.25	25.8	12,000	20,600	28,400	5	3

【0027】(A)成分および(B)成分の平均粒径をも含めた本発明の規定を満たす樹脂顆粒は、ペースト粘度低下効果、成形品の衝撃強度向上効果共に十分であるが(実施例8~10及び3)、(B)成分の使用量が相対的に少なく樹脂顆粒の細孔径が0.1 μm より大きくなると、ペースト粘度低下効果は小さい(比較例4)。(B)成分のみで樹脂顆粒を形成して本発明で規定の細孔径や粒子崩壊率を備えるものを得ても、ペースト粘度は高くなる(比較例5)。また、(B)成分として平均粒径が0.75 μm と規定より大きなものを使用したものも、樹脂顆粒表面の細孔径が0.25 μm と大

きいので、ペースト粘度低下効果は小さい(比較例6)。

【0028】実施例11、12、比較例7

塩化ビニル重合体粒子a含有水性分散液、塩化ビニル重合体粒子b₁含有水性分散液および弾性重合体粒子c含有水性分散液を表4に示す比率で混合後、噴霧乾燥機で熱風入口温度175℃、熱風出口温度95℃にて乾燥した。得られた樹脂顆粒の試験、評価結果を表4に示す。

【0029】

【表4】

	樹脂顆粒				ペースト粘度			衝撃強度	
	塩化ビニル重合体粒子a、同b、弾性重合体粒子cの混合比率	平均粒径(μm)	細孔径(μm)	粒子崩壊率(重量%)	低剪断粘度(mPa・s)	低剪断粘度(7日後)(mPa・s)	高剪断粘度(mPa・s)	0℃(n/5)	-5℃(n/5)
実施例10	75/25/0.2	28.2	0.08	24.8	7,300	17,000	16,000	5	5
実施例11	75/25/2	30.3	0.09	22.4	10,000	19,000	19,800	5	5
比較例7	75/25/5	29.8	0.08	29.5	29,000	80,900	46,000	5	5

【0030】(A)成分と(B)成分の合計に対して0.2%および2%となる量の弾性重合体粒子を添加して形成した樹脂顆粒が、表面細孔と粒子崩壊率が本発明の規定を満たしていると、大きなペースト粘度低下効果を有することに加えて-5℃の低温でも衝撃強度の極めて大きな成形品を与える効果を有する(実施例11、12)。しかし、弾性重合体の添加量が多いと可塑剤による膨潤が起り、ペースト粘度が高くなる(比較例

7)。

【0031】

【発明の効果】本発明のペースト加工用塩化ビニル系樹脂顆粒を通常のペースト加工用塩化ビニル系樹脂にブレンドして用いることにより、低可塑剤部数配合下で低粘度で成形加工性の優れたプラスチゾルを形成でき、かつ機械的強度の優れた成形品を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 角野 岳志

富山県高岡市荻布630番地 新第一塩ビ株式会社高岡技術開発センター内

(72)発明者 高島 荘吉

富山県高岡市荻布630番地 新第一塩ビ株式会社高岡技術開発センター内